

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-268678

(P2003-268678A)

(43)公開日 平成15年9月25日 (2003.9.25)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>  
D 0 6 M 15/693  
B 6 0 C 9/00  
D 0 6 M 15/31  
15/41  
D 0 7 B 1/16

識別記号

F I  
D 0 6 M 15/693  
B 6 0 C 9/00  
D 0 6 M 15/31  
15/41  
D 0 7 B 1/16

テマコード\* (参考)

3 B 1 5 3  
H 4 L 0 3 3

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願2002-69802(P2002-69802)

(22)出願日 平成14年3月14日 (2002.3.14)

(71)出願人 000004008

日本板硝子株式会社

大阪府大阪市中央区北浜四丁目7番28号

(72)発明者 川口 哲

大阪府大阪市中央区北浜四丁目7番28号

日本板硝子株式会社内

(72)発明者 中村 賢一

大阪府大阪市中央区北浜四丁目7番28号

日本板硝子株式会社内

(74)代理人 100069084

弁理士 大野 精市

最終頁に統ぐ

(54)【発明の名称】ゴム補強用ガラス繊維処理剤、それを用いたゴム補強用コードおよびゴム製品

(57)【要約】

【課題】ゴム製品の性能とくに耐油性を改善するゴム補強用ガラス繊維処理剤、それを用いたゴム補強用コードおよび耐油性の高いゴム製品を提供する。

【解決手段】レゾルシン・ホルムアルデヒド水溶性縮合物およびブタジエン・アクリロニトリル共重合体ラテックスのみからなり、ブタジエン・アクリロニトリル共重合体ラテックスは、その固形分重量を基準として、アクリロニトリルの含有率が31～55重量%のものであるゴム補強用ガラス繊維処理剤。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 レゾルシン・ホルムアルデヒド水溶性縮合物およびブタジエン・アクリロニトリル共重合体ラテックスのみからなり。

前記ブタジエン・アクリロニトリル共重合体ラテックスは、その固体分重量を基準として、アクリロニトリルの含有率が31～55重量%のものであるゴム補強用ガラス繊維処理剤。

【請求項2】 繊維処理剤中の全固体分重量を基準として、レゾルシン・ホルムアルデヒド水溶性縮合物の含有率が固体分で3～35重量%、ブタジエン・アクリロニトリル共重合体ラテックスの含有率が固体分で65～97重量%である請求項1に記載のゴム補強用ガラス繊維処理剤。

【請求項3】 全固体分の含有率が15～35重量%である請求項1または2に記載のゴム補強用ガラス繊維処理剤。

【請求項4】 請求項1～3のいずれか1項に記載の繊維処理剤を用いてガラス繊維を処理したゴム補強用コード。

【請求項5】 繊維処理剤の全固体分の付着率が10～30重量%である請求項4に記載のゴム補強用コード。

【請求項6】 請求項4または5に記載のゴム補強用コードを含有するゴム製品。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、補強用のコードを含有するタイミングベルトやタイヤなどのゴム製品、そのゴム補強用コード、ならびにゴム補強用コードの製造に用いるガラス繊維処理剤に関する。

## 【0002】

【従来の技術】タイミングベルトやタイヤなどのゴム製品には、ガラス繊維またはレイヨン、ナイロンもしくはポリエステルなどの有機繊維を芯材とし、その表面にマトリックスゴムとの親和性が高いレゾルシン・ホルムアルデヒドを含有するゴム系被膜を備えたゴム補強用コードが埋設される。ゴム製品が高温高湿環境下におかれ、または油中で使用される場合、前記ゴム系被膜が急速に劣化してゴム製品の強度が著しく低下することが知られている。また、ゴム製品が低温環境下で使用される場合は、マトリックスゴムおよびゴム系被膜が脆性を帯びてしまうため、衝撃的な負荷が掛かった際にこれらが破壊され、その強度がやはり著しく低下してしまう。たとえば、寒冷地で使用されるタイミングベルトは、エンジン始動時に脆性を帯びた状態で衝撃的な負荷が掛けられ、その後エンジンの廃熱による高温に曝されるなど、過酷な環境下で使用される。とくに近年ではエンジンルーム内はさらに高密度化される方向にあるので、タイミングベルトはより一層高温環境下で使用されている。

【0003】上記ゴム系被膜は、必須成分としてレゾル

シン・ホルムアルデヒド水溶性縮合物（以下、「RF縮合物」と称す）を、他のゴム成分としてブタジエン・アクリロニトリル共重合体ラテックスまたはビニルピリジン・スチレン・ブタジエン共重合体ラテックスなどを、またその他の成分として老化防止剤、乳化剤または界面活性剤などを適宜含有する溶液（以下、「繊維処理剤」と称す）を、芯材である繊維に塗布し、乾燥硬化させることにより形成される。このような繊維処理剤をガラス繊維に含浸させたゴム補強用コードが特開平1-221433号公報に記載されている。

【0004】芯材として利用されるガラス繊維は、引張強度が高く、高モジュラスのため温度依存性が小さく、繰り返し伸張に対してほぼ弾性変形を示し、水分や熱に対する寸法安定性が良好であるなどの特性を備える。これらの特性は、ゴム補強用コードとしてとくに好ましいものである。一方でガラス繊維の重大な欠点の一つは、フィラメント間の相互摩擦に非常に弱く、ゴム補強用コードの重要な要求特性である耐屈曲疲労性が低いことである。また、もう一つの欠点は、ゴムとの接着性が悪いことである。そのため、ガラス繊維をゴム補強用コードに利用する場合は、マトリックスゴムとの接着性を高め、かつ、耐屈曲疲労性を改善するためにゴム系被膜を形成することが必須となる。

【0005】一方、有機繊維を芯材とするゴム補強用コードでは、繊維処理剤が最表層のフィラメント（繊維の最小単位）から内層に2～3層浸透するだけで、マトリックスゴムとの接着性は十分確保される。繊維処理剤が深層まで浸透した場合は、却って耐屈曲疲労性が低下することもあるため、ゴム補強用コードにおける繊維処理剤の付着率は、固体分で10重量%以下に調整することが多い。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】ところが、ガラス繊維を芯材とするゴム補強用コードでは、フィラメント相互の摩耗を防止するため、繊維処理剤を最内層のフィラメントにまで浸透させる必要があり、ゴム系被膜の付着率（乾燥硬化後の固体分付着率）が15～25重量%と必然的に高くなる。この点において、ガラス繊維を芯材とするゴム補強用コードは、有機繊維のそれと著しく相違する。すなわち、ガラス繊維を芯材とするゴム補強用コードは、その性能が繊維処理剤の特性によって大きく左右される。

【0007】芯材としてガラス繊維を、繊維処理剤としてニトリル基含有共重合体ラテックスを含有するものを使用したゴム補強用コードについて、種々の性能を改善すべく鋭意研究した結果、本発明者は、繊維処理剤中ににおけるラテックス種類とくにその反応性を左右する官能基に着目し、その種類および含有率を限定することでゴム製品の耐油性を著しく向上させられることを見出した。

【0008】この発明は、このような知見に基づいて完成されたものである。その目的とするところは、ゴム製品の性能とくに耐油性を改善するゴム補強用ガラス繊維処理剤、それを用いたゴム補強用コードおよび耐油性の高いゴム製品を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するためには、請求項1に記載の発明のゴム補強用ガラス繊維処理剤は、レゾルシン・ホルムアルデヒド水溶性縮合物およびブタジエン・アクリロニトリル共重合体ラテックスのみからなり、ブタジエン・アクリロニトリル共重合体ラテックスは、その固形分重量を基準として、アクリロニトリルの含有率が31～55重量%のものである。

【0010】請求項2に記載の発明のゴム補強用ガラス繊維処理剤は、請求項1に記載の発明において、繊維処理剤中の全固形分重量を基準として、レゾルシン・ホルムアルデヒド水溶性縮合物の含有率が固形分で3～35重量%、ブタジエン・アクリロニトリル共重合体ラテックスの含有率が固形分で65～97重量%のものである。

【0011】請求項3に記載の発明のゴム補強用ガラス繊維処理剤は、請求項1または2に記載の発明において、全固形分の含有率が15～35重量%のものである。

【0012】請求項4に記載の発明のゴム補強用コードは、請求項1～3のいずれか1項に記載の繊維処理剤を用いてガラス繊維を処理したものである。

【0013】請求項5に記載の発明のゴム補強用コードは、請求項4に記載の発明において、繊維処理剤の全固形分の付着率が10～30重量%のものである。

【0014】請求項6に記載の発明のゴム製品は、請求項4または5に記載のゴム補強用コードを含有するものである。

【0015】

【発明の実施の形態】以下、この発明の好ましい実施の形態について、詳細に説明する。この繊維処理剤は、RF縮合物およびブタジエン・アクリロニトリル共重合体ラテックスのみからなるものである。ブタジエン・アクリロニトリル共重合体は、それ単体では水系溶媒に対する分散性が低く、界面活性剤または乳化剤などで処理されて初めてラテックス（ゴム成分の分散溶液）となる。ブタジエン・アクリロニトリル共重合体ラテックスにおいて、界面活性剤、乳化剤または老化防止剤などは微量成分であるため、それ自体がゴム補強用コードに与える影響は無視できる。さらに、ブタジエン・アクリロニトリル共重合体ラテックスは、その固形分重量を基準として、アクリロニトリルが31～55重量%含まれるものである。アクリロニトリルの含有率が31重量%未満の場合は、耐油性の向上があまり見られない。一方、55重量%を超えると、ゴム補強用コードが硬くなり、耐屈

曲疲労性が不足し易い。このようなブタジエン・アクリロニトリル共重合体ラテックスとしては、Nipol 1561（商品名 日本ゼオン社製 アクリロニトリル含有率45重量%）、あるいはNipol 1562（同社製 同含有率33重量%）が例示される。このアクリロニトリルの含有率のさらに好ましい範囲は、33～45重量%である。この繊維処理剤は、RF縮合物とブタジエン・アクリロニトリル共重合体ラテックスとの二成分系であることにより、ゴム補強用コードの耐油性を特異的に高めることができる。これは、本発明者らの行った多くの実験結果から帰納的に得られた知見である。

【0016】RF縮合物は、レゾルシンとホルムアルデヒドとを水酸化アルカリ、アンモニアまたはアミンなどのアルカリ性触媒の存在下で反応させることで得られる。また、レゾルシンとホルムアルデヒドといったオキシメチル基に富んだ水溶性の初期付加縮合物（レゾール）であって、そのモル比がレゾルシン：ホルムアルデヒド=1:0.5～2.5であるものが好ましい。また、RF縮合物は、レゾール型樹脂またはノボラック型樹脂として市販されており、これらを使用してもよい。これら市販品の中でも、固形分5～10%、とくに固形分8重量%の水溶液タイプのものが好ましい。

【0017】繊維処理剤中において、全固形分重量に対するRF縮合物の固形分含有率は3～35重量%が好ましい。この含有率が3重量%未満の場合は、RF縮合物がガラス繊維表面に均一に付着できなくなり、マトリックスゴムとゴム補強用コードとの接着力が低下する。一方、35重量%を越えると、ゴム系被膜が硬くなりすぎて、ゴム補強用コードの耐屈曲疲労性が不足し易くなる。一方、ブタジエン・アクリロニトリル共重合体ラテックスの固形分含有率は、65～97重量%が好ましい。

【0018】繊維処理剤の溶媒は、従来同様に水だけでもよいが、RF縮合物およびブタジエン・アクリロニトリル共重合体ラテックスの分散性を高めるため、アンモニア水を適宜配合することが好ましい。

【0019】繊維処理剤における全固形分含有率は、15～35重量%が好ましい。全固形分含有率は繊維処理剤の粘性に比例するため、その含有率が15重量%未満の場合は、繊維処理剤の粘性が低くなりすぎて、RF縮合物およびブタジエン・アクリロニトリル共重合体ラテックスをガラス繊維に十分付着させるために複数回の塗布が必要になり、ゴム補強用コードの生産効率が低下する。一方、35重量%を越えると、繊維処理剤の粘性が高くなりすぎて、ガラス繊維の最内層までラテックスが均一に行き渡り難くなる。

【0020】繊維処理剤をガラス繊維に塗布する方法は、とくに限定されるものではないが、ガラス繊維の最内層にまで繊維処理剤を行き渡らせることを考慮すると、繊維処理剤中にガラス繊維を一定時間浸す浸漬法が

最適と考えられる。纖維処理剤から取り出したガラス纖維の過剰付着分を適宜除去し、ついでこれを加熱して溶媒を除去するとともにRF縮合物およびブタジエン・アクリロニトリル共重合体ラテックスの重合反応を促進させることにより、ゴム系被膜が形成される。なお、ガラス纖維には、紡糸時に集束剤が塗布されていてもいなくてもよい。ゴム系被膜を備えるガラス纖維は、適宜複数本引き揃えられて、さらに撚りが掛けられてゴム補強用コードとなる。

【0021】ゴム補強用コードにおける纖維処理剤の全固形分の付着率は、ガラス纖維コードの全重量に対して10～30重量%が好ましい。10重量%未満では、ガラス纖維の最内層にまでブタジエン・アクリロニトリル共重合体ラテックスが十分に行き渡らず、ゴム補強用コードの耐屈曲疲労性が低下するおそれがある。一方、30重量%を越えると、それ以上はガラス纖維の最表層上のゴム系被膜が厚くなるだけで、ゴム補強用コードの性能改善があまり現れなくなる。

【0022】ゴム補強用コードは、未加硫のマトリックスゴム中にそれ自体公知の方法で埋め込まれ、加圧下で加熱加硫されることでゴム製品に加工される。

【0023】ゴム製品に使用するマトリックスゴムとしては、とくに限定されるものではなく、RF縮合物およびブタジエン・アクリロニトリル共重合体ラテックスとの接着性のよいものを適宜選択して利用すればよい。たとえば、クロロブレンゴム、水素化ニトリルゴムまたはクロロスルホン化ポリエチレンゴムなどが好適である。\*

\* 【0024】このゴム製品は、複数種のラテックスを含有する纖維処理剤で処理したゴム補強用コードを含有する従来のゴム製品と比較して、種々の性能で上回るが、とくに耐油性に優れる。それ故、ゴム製品としては、高い耐油性を要求される車両エンジン用のタイミングベルトが好ましい。なお、エンジンルーム高密度化、それに伴う温度上昇に対応するため、近年ではタイミングベルトのマトリックスゴムに、クロロスルホン化ポリエチレンゴムまたは水素化ニトリルゴムなどの耐熱性ゴムが使用されている。これらの耐熱性ゴムにゴム補強用コードを埋設する場合、これらの接着性を高めるため、ハロゲン含有ポリマーまたはイソシアネート化合物を含む接着剤処理液でゴム補強用コードの表面を処理してもよい。このような接着剤処理液としては、ケムロック（商品名ロードケミカル社製）が好適である。

## 【0025】

【実施例】以下、実施例および比較例によりこの発明をさらに具体的に説明する。

【0026】（実施例1）直径9μmの無アルカリガラスのフィラメントを紡糸し、これを数百本集束剤を用いて集束し、33.7Texのガラス纖維とした。これを3本合糸して、下記「表1」の組成成分含有率からなる纖維処理剤中に浸漬し、引き上げた後、過剰の纖維処理液を抜き取った。

## 【0027】

## 【表1】

	全成分 (重量部)	固形分 (重量部)	固形分 含有率 (重量%)
ブタジエン・アクリロニトリル共重合体ラテックス (Nipol 1561 固形分含有率41重量% アクリロニトリル含有率45重量%)	90	40.5	90.5
RF縮合物(固形分8重量%)	50	4.0	8.9
25%アンモニア水	1	0.3	0.6
水	25	-	-
計	166	44.8	100.0

注)纖維処理剤における全固形分の含有率は、27.0重量%である。

【0028】その後、このガラス纖維を250℃で2分間熱処理して溶媒を完全に除去し、ゴム系被膜を成形した。このゴム系被膜を備えるガラス纖維について、公知の手段により纖維処理剤の全固形分付着率を測定したところ、20重量%であった。つぎに、このガラス纖維に1インチ当り2.1回のZ方向(S方向)の下撚りを与えた。そして、下撚りを与えたガラス纖維を11本引き揃えて、1インチ当り2.1回のS方向(Z方向)の上

撚りを施し、規格番号：ECG150 3/11 2.1S (Z) のゴム補強用コードに成形した。このゴム補強用コードの表面にハロゲン含有ポリマー系接着剤液（ケムロック233（商品名ロードコーポレーション社製 固形分23.5重量%）をキシレンで希釈したもの）を均一に塗布し、加熱して溶媒を除去した。この接着剤の固形分付着率は、乾燥硬化後の接着剤を含めたゴム補強用コードにおいて3.5重量%であった。

【0029】このゴム補強用コードを、下記「表2」の組成成分含有率からなるマトリックスゴムに公知の手段で埋め込み、巾19mm、長さ980mmの歯付きベルトに成形した。

【0030】

【表2】

	重量部
水素化ニトリルゴム (ゼットポール2020)	100
カーボンブラック	40
酸化亜鉛	5
ステアリン酸	1
チオコール (TP-95)	5
硫黄	0.5
テトラメチルチウラム ジスルファイド	1.5
シクロヘキシルベンゾ チアジルスルフェンアミド	1

\* 【0031】この歯付きベルトを、温度120°C、回転数6,000rpmの駆動モーターを備えた走行試験機に装着し、ベルトの一部が常時オイルに浸かった状態にしながら504時間の走行試験を行った。この試験の前後において、歯付きベルトの長さと引張り強度をそれぞれ測定し、その伸び変化率と強度保持率とを算出した。この算出結果を下記「表5」に示す。なお、算出式は以下の通りである。

【0032】伸び変化率(%) = { (走行試験後のベルト長さ - 走行試験前のベルト長さ) / 走行試験前のベルト長さ } × 100

【0033】強度保持率(%) = (走行試験後の引張り強度 / 走行試験前の引張り強度) × 100

【0034】(比較例1) 下記「表3」に記載の繊維処理剤を用いる以外は、実施例1と同様にして、ゴム補強用コードおよび歯付きベルトを作製し、走行試験を行なった。その結果を下記「表5」に併せて示す。

【0035】

【表3】

\*

	全成分 (重量部)	固形分 (重量部)	固形分 含有率 (重量%)
RF複合物 (固形分8重量%)	30	2.4	8.4
ビニルビリジン・ブタジエン ・ステレン共重合体ラテックス (Nipol 2518FS 固形分40重量%)	30	12.0	41.9
ジカルボキシル化ブタジエン ・ステレン共重合体ラテックス (Nipol 2570X5 固形分40重量%)	15	6.0	20.9
クロロスルホン化ポリエチレンラテックス (Esprene 200 固形分40重量%)	20	8.0	27.9
25%アンモニア水	1	0.3	0.9
水	4	-	-
計	100	28.7	100.0

【0036】(比較例2) 下記「表4」に記載の繊維処理剤を用いる以外は、実施例1と同様にして、ゴム補強用コードおよび歯付きベルトを作製し、走行試験を行な

った。その結果を下記「表5」に併せて示す。

【0037】

【表4】

	全成分 (重量部)	固形分 (重量部)	固形分 含有率 (重量%)
ブタジエン・アクリロニトリル共重合体ラテックス (Nipol LX513 固形分含有率45重量% アクリロニトリル含有率29重量%)	81	36.5	89.6
RF縮合物 (固形分8重量%)	50	4.0	8.0
25%アンモニア水	1	0.3	0.6
水	25	-	-
計	157	40.7	100.0

【0038】

【表5】

	伸びの変化率 (%)	強度保持率 (%)
実施例1	-0.03	54
比較例1	-0.15	45
比較例2	-0.09	52

【0039】

【発明の効果】この発明は、以上のように構成されているので、つきの効果を奏する。この発明の纖維処理剤によれば、アクリロニトリルの含有率が適当なブタジエン・アクリロニトリル共重合体ラテックスおよびRF縮合物のみからなる分散溶液であるので、それら含有成分がガラス纖維の最内層にまで十分に行き渡り、マトリックスゴムとの接着性の高いゴム系被膜を形成することがで\*

\* きる。そして、このゴム系被膜は、従来の多数種のラテックスを混合したものより、マトリックスゴムとの接着性が高い。

【0040】また、纖維処理剤におけるRF縮合物およびブタジエン・アクリロニトリル共重合体ラテックスの固形分含有率を適宜調整することにより、ゴム系被膜が硬くなりすぎたり、マトリックスゴムに対する接着性が低下したりすることを防止できる。

【0041】さらに、纖維処理剤中の全固形分含有率を調整することにより、その粘度を最適範囲に維持でき、纖維処理剤がガラス纖維の最内層にまで確実に行き渡らせることができる。

【0042】この纖維処理剤を用いて作製したゴム補強用コード、ならびにそれを含有するゴム製品は、耐熱性および耐屈曲疲労性など種々の性能において従来のものに勝るが、とくに耐油性の改善が著しい。したがって、このゴム製品は、車両エンジン用のタイミングベルトなど過酷な環境下で利用されるものにも加工できる。

フロントページの続き

F ターム(参考) 3B153 AA02 AA45 BB01 CC25 CC29  
CC42 FF12 FF16 GG05 GG13  
GG40  
4L033 AA09 AB01 AC11 CA26 CA34